

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-132789

(43)Date of publication of application : 28.05.1993

---

(51)Int.Cl. C23C 28/00

C22C 21/00

C23C 14/00

C23C 14/06

C23C 16/00

C23C 16/30

---

(21)Application number : 03-323673 (71)Applicant : KOBE STEEL LTD

(22)Date of filing : 11.11.1991 (72)Inventor : SATO HIROSHI  
NAKAYAMA TAKENORI  
YAMAMOTO KENJI

---

(54) SURFACE COATED METALLIC MATERIAL FOR VACUUM APPARATUS

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a surface coated metallic material showing excellent corrosion resistance as well as small in the amt. of gas to be adsorbed and excellent in degassing properties as a metallic material used for an apparatus, e.g. exposed to an atmosphere of corrosive gas and ultra-high vacuum such as a vacuum chamber for manufacturing semiconductors.

CONSTITUTION: A surface layer of oxide, nitride, carbide, boride, fluoride or the like having corrosion resistance is formed on the surface of a metallic base material of

stainless steel, Al alloy, Ti alloy or the like for a vacuum apparatus via an intermediate layer of a metal having corrosion resistance higher than that of the above metallic material.

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-132789

(43)公開日 平成5年(1993)5月28日

(51)Int.Cl.*	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 23 C 28/00	B			
C 22 C 21/00	Z	8928-4K		
C 23 C 14/00		8520-4K		
14/06		8414-4K		
16/00		7325-4K		

審査請求 未請求 請求項の数7(全5頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平3-323673	(71)出願人 000001199 株式会社神戸製鋼所 兵庫県神戸市中央区臨浜町1丁目3番18号
(22)出願日	平成3年(1991)11月11日	(72)発明者 佐藤 廣士 神戸市東灘区住吉宮町7-3-27 (72)発明者 中山 武典 神戸市西区純台2-28-2-901 (72)発明者 山本 兼司 神戸市西区美賀多台1-4-1 (74)代理人 弁理士 植木 久一

## (54)【発明の名称】 真空装置用表面被覆金属材

## (57)【要約】

【目的】 半導体製造用真空チャンバーの様に、腐食性ガス雰囲気及び超高真空に繰り返し曝らされる様な装置に使用される金属材料として、優れた耐食性を示すと共に、ガス吸着量が少なく脱ガス性の優れた表面被覆金属材を得ること。

【構成】 ステンレス鋼、Al合金、Ti合金等の真空装置用金属基材表面に、当該金属基材よりも高耐食性的金属よりなる中間層を介して、酸化物、窒化物、炭化物、ほう化物、またはふつ化物等からなる高耐食性の表面層を形成する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 真空装置用金属基材の表面を、当該金属基材よりも高耐食性の金属によって形成される單一または複数の層からなる中間層と、酸化物、窒化物、炭化物、ほう化物及びふつ化物よりなる群から選択される少なくとも1種によって形成される單一または複数の層からなる表面層で被覆したものであることを特徴とする真空装置用表面被覆金属材。

【請求項2】 中間層を構成する金属が、Zr, Ta, Nb, W及びMoよりなる群から選択される金属もしくはそれらの2種以上を含む合金、及びNi, Cr, Mo, Feよりなる群から選択される少なくとも1種の金属を70重量%以上含有する合金、から選ばれたものである請求項1記載の表面被覆金属材。

【請求項3】 表面層のうち少なくとも1つの層を構成する酸化物が、Ti, Zr, Ta, Si, Al, Y, Cr及びBよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素の酸化物である請求項1または2記載の表面被覆金属材。

【請求項4】 表面層のうち少なくとも1つの層を構成する窒化物が、Ti, Zr, Ta, B, Si及びAlよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素の窒化物である請求項1または2記載の表面被覆金属材。

【請求項5】 表面層のうち少なくとも1つの層を構成する炭化物が、Ti, V, Ta, Si及びBよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素の炭化物である請求項1または2記載の表面被覆金属材。

【請求項6】 表面層のうち少なくとも1つの層を構成するほう化物が、Ti, Zr及びTaよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素のほう化物である請求項1または2記載の表面被覆金属材。

【請求項7】 表面層のうち少なくとも1つの層を構成するふつ化物が、Ti, Zr, Ni, Fe, Ta, Re, Cu, Al及びMnよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素のふつ化物である請求項1または2記載の表面被覆金属材。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、半導体製造装置用の真空チャンバーやその周辺真空部材あるいはCVD装置の如く、高真空条件及び腐食性ガス環境下で使用される耐食性及び脱ガス性に優れた表面被覆金属材に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 たとえば半導体の製造に当たっては、BF<sub>3</sub>, BC<sub>13</sub>, SiF<sub>4</sub>, SiH<sub>2</sub>, FOC<sub>13</sub>, WF<sub>6</sub>, MoF<sub>6</sub>等の腐食性ガスや、F<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, HClの如く極めて反応性の高いガスが使用される。またこれらのガスで処理する際には、チャンバー内を超高真空状態にして残留ガスを完全に除去しておく必要がある。

そのため半導体製造装置用真空チャンバー及びその関連機器材料としては、様々な腐食性ガスに対する耐食性が良好であると共に、ガスの吸着が少なく且つ仮に吸着したとしても容易に脱ガスできる様なものでなければならず、こうした要件は、半導体製造技術が高度化するにつれてますます厳しくなっている。

【0003】 ところで現在実用化されている真空チャンバー用内壁材としては、ガス吸着を抑えると共に脱ガス性を高めるため、電解研磨等により鏡面仕上げしたステンレス鋼材の表面を耐食性の酸化皮膜で被覆したものが知られている。ところがこの被覆ステンレス鋼材は耐食性が不十分であり、前述の様な腐食性ガスによって腐食劣化を受けるという問題がしばしば経験される。しかも腐食性・反応性のガスにより表面が腐食されると、基材内部へそれらのガスが侵入し、その後の脱ガスが極めて困難になるという問題も生じてくる。またステンレス鋼材に代わる基材として、該ステンレス鋼材よりも軽量で比強度の高いAl, Al合金, Ti, Ti合金等を使用することも試みられているが、これらは上記被覆ステンレス鋼材以上に腐食を受け易い。

【0004】 そこでこの様な腐食及び脱ガス性の問題を改善するための手段として、前述の如き酸化皮膜の形成のほか、PVD法やCVD法等によって高耐食性のセラミックス皮膜を施す方法が実施されている。しかしこれらのセラミックス皮膜は、皮膜形成法によって多少の違いはあるものの、いずれも基材まで貫通するピンホール欠陥を完全に無くすことはできない。そのためセラミックス皮膜自体の耐食性が良好であったとしても、ピンホール欠陥部から侵入した腐食性ガスによって基材の腐食が進行し、それにつれて脱ガス性も著しく悪化してくる。こうした現象は、金属基材が不衛態を形成し易い溶渣腐食環境下よりも、ガス腐食環境下に進行し易いとされている。

【0005】 従来技術に指摘される更に他の問題点として、ステンレス鋼やAl合金の如く熱膨張係数の比較的大きい基材表面を、熱膨張係数の小さいセラミックス皮膜で被覆した場合、基材と皮膜の熱膨張係数の差及び両者の化学的親和性不足により密着性が十分に上がりず、短期間の使用で皮膜剥離を生じるという問題も指摘される。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は上記の様な事情に着目してなされたものであって、その目的は、真空装置用基材表面に、基材に対して優れた密着性を有し且つ該基材に対する腐食性ガスの侵入を確実に阻止し得る様な保護皮膜を形成し、それにより耐食性及び脱ガス性の著しく改善された真空装置用表面を被覆金属材を提供しようとするものである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 上記課題を解決すること

のできた本発明に係る表面被覆金属材の構成は、真空装置用金属基材の表面を、当該金属基材よりも高耐食性の金属によって形成される單一または複数の層からなる中間層と、酸化物、窒化物、炭化物、ほう化物及びふっ化物よりなる群から選択される少なくとも1種によって形成される單一または複数の層からなる表面層で被覆したものであるところに要旨を有するものである。

【0008】

【作用】上記の様に本発明では、真空装置用金属基材の表面に、該金属基材よりも優れた耐食性を示す金属よりも中間層を介して、酸化物、窒化物、炭化物、ほう化物、ふっ化物よりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物からなる表面層を形成してなるものであり、該表面層によって優れた耐食性を確保すると共に、金属基材の種類に応じて中間層皮膜を構成する金属の種類を選定することによって被覆層全体としての基材に対する密着性を高めると共に、表面層に多少のピンホール欠陥等が存在する場合でも腐食性ガスの侵入を中間層の部分で阻止し、金属基材が腐食を受けるのを確実に防止することができる。

【0009】本発明において真空装置用金属基材の種類は特に限定されないが、それ自身耐食性が良好で且つ優れた強度を有するものとして最も一般的なのはステンレス鋼、Al、Al合金、Ti、Ti合金である。尚これらの金属基材は、表面を極力平滑にしてガスの吸着を抑えると共に脱ガス性を高める意味から、電解研磨等により鏡面仕上げしておくことが望まれる。

【0010】また中間層構成材は、上記の金属基材よりも優れた耐食性を有するものであればその種類は特に限定されないが、特に好ましいものとしてはZr、Ta、Nb、W及びMo等の高耐食性金属もしくはそれらの2種以上を含む合金が挙げられる。またNi、Cr、MoおよびFeよりなる群から選択される少なくとも1種の金属をベースとし、30重量%以上の他元素を含むことが許容される合金も優れた耐食性を有しており、これらも好ましい中間層構成材として有効である。

【0011】尚これらの中間層構成材は、上記金属基材の種類に応じてそれよりも高耐食性を有し、且つ該金属基材と親和性が良好で熱膨張係数の差の小さいものを適宜選択して使用することが望まれる。またこの中間層は単層構造であってもよく、あるいは複層構造とすることにより密着性や耐食性を一段と優れたものとすることもできる。該中間層の形成法にも格別の制限はなく、たとえば電気めっき、無電解めっき、置換めっき、化学めっき等の湿式めっき法、あるいは溶射、PVD、CVD等の気相めっき法の様な公知の方法を採用することができる。

【0012】次に表面層構成材としては、化学的に安定で優れた耐食性を示す様々な酸化物、窒化物、炭化物、ほう化物、ふっ化物が挙げられ、これらの中でも特に好

ましいのは、①Ti、Zr、Ta、Si、Al、Y、Cr及びBよりなる群から選ばれる1種以上の元素の酸化物、②Ti、Zr、Ta、B、Si及びAlよりなる群から選ばれる1種以上の元素の窒化物、③Ti、V、Ta、B及びSiよりなる群から選ばれる1種以上の元素の炭化物、④Ti、Zr及びTaよりなる群から選ばれる1種以上の元素のほう化物、⑤Ti、Zr、Ni、Fe、Ta、Re、Cu、Al、Mn及びAlよりなる群から選ばれる1種以上の元素のふっ化物である。

【0013】これら①～⑤に示した様な化合物はいずれも非常に優れた耐食性を有しており、単体として使用し得るほか、腐食性ガスの種類によっては2種以上を複合して耐食性を一段と高めることも勿論可能である。また該表面層は単層構造であっても勿論かまわないが、必要により2層以上の複層構造として複数の腐食性ガスに対する耐食性を更に高めることも有効である。

【0014】尚上記表面被覆層構成材の中でも、より好ましい組合せは、基材がTiである場合は中間層をNb及び/またはTaとし、最表面部はAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>やZrO<sub>2</sub>。

(特に耐食性を高めたいとき)、あるいはBN(特に脱ガス性を高めたいとき)とするのがよく、また基材がステンレス鋼やAlである場合は、最表面として設けられるセラミックスと熱膨張率の格差を少なくするため、中間層としてハステロイCやハステロイB等の如き中間的な熱膨張率を有する金属材を選択するのがよい。

【0015】該表面層の形成法も特に限定されないが、一般的なのは溶射法、PVD法、CVD法等の気相めっき法である。上記中間層及び表面層の厚さも特に定めないが、耐食性や経済性等を総合して最も好ましいのは、中間層は0.5～1μm程度、表面層は0.5～1μm程度である。

【0016】次に実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明はもとより下記実施例によって制限を受けるものではなく、前、後記の趣旨に沿って適当に変更して実施することはいずれも本発明の技術的範囲に含まれるものと考えるべきである。

【0017】

【実施例】真空装置用金属基材としてAl合金板(JIS A 5052)、Ti板[JIS H 4600(1988)]及びステンレス鋼板(SUS 304)を使用し、これを電解研磨によって鏡面仕上げした後、DCノーフラマグネットロンスパッタリング法によって表1に示す構成の中間層及び表面層を形成し、表面被覆金属板(供試板)を得た。得られた各供試板について、下記の方法でガス腐食性試験及び脱ガス性試験を行ない、表1に併記する結果を得た。

【0018】<ガス腐食性試験>各供試板を100%Cl<sub>2</sub>(2kg/cm<sup>2</sup>)のガス雰囲気下に室温(25°C)で168時間放置し、腐食試験前後の重量変化から腐食率を求める。そしてSUS 304非処理板のガス腐食率を1としたときの相対的腐食量から、次の基準で耐食性を評価した。

◎: 0.2 未満

○: 0.2 ~ 0.5

△: 0.5 ~ 0.8

×: 0.8 超

&lt;脱ガス性試験&gt;初期条件を揃えるため、各供試板を真

空中450 °Cで1時間ベーキング処理した後、相対湿度70

%の大気中に10分間暴露する。次いで真空チャンバー中

で800 °Cまで加熱し、放出されたガスの種類及び量を四

重極質量分析計によって測定する。そしてSUS\_304

非処理板のガス放出量を1としたときの相対的ガス放出量から、次の基準で脱ガス性を評価した。

◎: 0.2 未満

○: 0.2 ~ 0.5

△: 0.5 ~ 0.8

×: 0.8 超

【0019】

【表1】

## 処理材及び未処理材の脱ガス性、ガス耐食性の比較

表面被覆材	金属基材	中間層 (厚さ: $\mu$ m)		表面層 (厚さ: $\mu$ m)	脱ガス性	耐食性	備考
		1	2				
	Ti	Ti (0.55)	Ti (0.46)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1.12)	○	○	実施例
	Ti	Ti (0.55)	Ti (0.46)	BN (1.25)	○	○	実施例
	A1	A1 (0.57)	Ti (0.57)	ZrO <sub>2</sub> (0.97)	○	○	実施例
	A1	Zr (0.42)	Ti (0.42)	BN (1.13)	○	○	実施例
	SUS	SUS (0.41)	Ti (0.41)	BN (1.07)	○	○	実施例
	A1	Nb (0.45)	Ti (0.45)	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (1.18)	○	○	実施例
	Ti	Mo (0.56)	Ti (0.56)	Al <sub>2</sub> N (1.32)	○	○	実施例
		SUS (0.52)	Ti (0.52)	SiC (1.15)	○	○	実施例
	A1	Ti (0.39)	Ti (0.39)	TiB (1.22)	○	○	実施例
	Ti	Zr (0.41)	Ti (0.41)	NiF (1.17)	○	○	実施例
	SUS	Ta (0.60)	Ta (0.60)	EN (1.05)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1.21)	○	○	実施例
	A1	Ni <sub>3</sub> Fe/Ta (約1.0)	Ni <sub>3</sub> Fe/Ta (約1.0)	(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Ta (約3.0)) <sup>1/2</sup> × 5/PN (約3.0)	○	○	実施例
12*2	A1						
	13	Ti	Ti (0.61)	—	△	○	比較例
	14	Ti	—	BN (1.11)	○	△	比較例
	15	Ti	—	—	×	△	比較例
	16	A1	—	—	×	×	比較例
	17	SUS	—	—	×	×	比較例
非處理材							

\*1 金属基材 (SUS) /  $\frac{Al_2O_3}{(Al_2O_3/BN \times 5)^{1/2}}$  / BN (最表面)  
 \*2 金属基材 (Al) / ハステロイC / BN (最表面)  
 総厚み: 約1  $\mu$ m / (表面層総厚み: 約3  $\mu$ m)

【0020】表1からも明らかである様に、非処理材（No. 15, 16, 17）は脱ガス性及び耐食性のいずれも劣悪であり、またこれを耐食性金属（Ta）のみ或

はセラミックス（BN）のみで被覆したもの（No. 3, 14）でも脱ガス性及び耐食性のいずれかが不十分であるのに対し、本発明の規定要件を満たす2層構造以

上の表面被覆を施したもの（No.1～12）は、脱ガス性及び耐食性のいずれにおいても良好な結果が得られている。

【0021】

【発明の効果】本発明は以上の様に構成されており、真空装置用金属基材に対して、該金属基材よりも高耐食性の金属を中間層とし、更にその上に酸化物、窒化物、炭

化物、ほう化物、ふっ化物から選択される表面層を形成することによって、表面被覆の密着性を高めると共に耐食性及び脱ガス性を著しく改善することができ、たとえば半導体製造装置の如く、腐食性ガス環境と高真空環境に繰り返し曝らされる装置・機器に使用した場合でも、優れた耐久性を示すと共に、吸着ガスの影響を可及的に抑えることができる。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.<sup>5</sup>

C 23 C 16/30

識別記号

庁内整理番号

7325-4K

F I

技術表示箇所